

03560.002983



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

#3/  
A-23.02

In re Application of:	)	
	:	Examiner: Not Yet Assigned
TOSHIHIRO YAMASHITA ET AL.	)	
	:	Group Art Unit: Not Yet Assigned
Application No.: 10/050,787	)	
	:	
Filed: January 18, 2002	)	
	:	
For: SPUTTERING METHOD AND	)	
SPUTTERING APPARATUS	:	March 11, 2002

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

**RECEIVED**  
MAR 15 2002  
**TC 1700**

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is  
a certified copy of the following foreign application:

2001-013974, filed January 23, 2001.

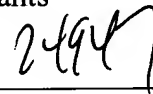
Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,



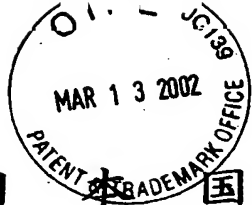
\_\_\_\_\_  
Attorney for Applicants

Registration No. \_\_\_\_\_



FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200

NY\_MAIN 243592 v 1



COG 2983 US

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 1月23日

出願番号

Application Number:

特願2001-013974

[ST.10/C]:

[JP2001-013974]

出願人

Applicant(s):

キヤノン株式会社

RECEIVED

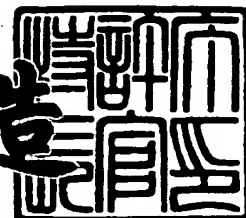
MAR 15 2002

TC 1700

2002年 2月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3007637

【書類名】 特許願

【整理番号】 4131003

【提出日】 平成13年 1月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 31/00

【発明の名称】 スパッタリング方法およびスパッタリング装置

【請求項の数】 7

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 山下 敏裕

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 越前 裕

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 高井 康好

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 都築 英寿

【特許出願人】

    【識別番号】 000001007

    【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100096828

    【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100059410

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊田 善雄

【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703710

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 スパッタリング方法およびスパッタリング装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プラズマの発光強度をモニタしながら、成膜空間中で基板上に膜を形成するスパッタリング方法において、前記基板上に形成された膜厚を検出し、検出された値と予め設定された膜厚の設定値とを比較し、比較結果に基づいて前記発光強度の目標値を決定することを特徴とするスパッタリング方法。

【請求項 2】 発光強度が前記発光強度の目標値になるように前記成膜空間に導入されるガスの少なくとも一種の流量を制御することを特徴とする請求項 1 に記載のスパッタリング方法。

【請求項 3】 スパッタリングターゲットとして In を含むターゲットを用いることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のスパッタリング方法。

【請求項 4】 スパッタリングターゲットとして円筒状の回転ターゲットを用いることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のスパッタリング方法。

【請求項 5】 前記流量が制御されるガスとして酸素ガスを選択することを特徴とする請求項 2 に記載のスパッタリング方法。

【請求項 6】 成膜容器と基板搬送機構と発光強度モニタとを有するスパッタリング装置において、基板上に形成された膜厚を測定し、測定結果を出力する膜厚測定器と、該膜厚測定器の出力と予め定められた膜厚設定値とを比較し、比較結果に基づいて前記発光強度モニタの目標値を出力する比較器とを有することを特徴とするスパッタリング装置。

【請求項 7】 前記目標値が入力され、該目標値に基づいて前記成膜容器に導入されるガスの少なくとも一種の流量を制御するガス流量制御機構を有することを特徴とする請求項 6 に記載のスパッタリング装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反応性スパッタリング法により堆積膜、特には透明導電膜を形成す

る技術に関し、詳しくはプラズマの発光強度をモニタしながら行うスパッタリング方法及びスパッタリング装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般にスパッタリング法により基板上に透明導電膜を製造する方法としては、ターゲットに  $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$  等の酸化物を用いて Ar ガス中でスパッタする方法と、In-Sn 等の合金を Ar と  $\text{O}_2$  との混合ガス中でスパッタする反応性スパッタ法の 2 種が提案されている。

【0003】

そして前者はスパッタリングで低電気抵抗・高透過率の膜が製造できるが、成膜速度を大きくすることが困難である。

【0004】

一方、後者の反応性スパッタリング法の場合、成膜速度を大きくすることができる。特に、USP 4, 356, 073 号公報や USP 4, 422, 916 号公報に見られる円筒状の回転ターゲットを用いた DC マグネトロンスパッタリング装置においては、ターゲット材料の利用効率が従来のプレーナタイプに比べて、約 2.5～3 倍程度であると言われている（機能材料 1991 年 3 月号 Vol 11 No. 3 P 35～41）。

【0005】

このような回転ターゲットを用いた反応性スパッタリング法の利点としては、ターゲット材料が節約できること、及びターゲット交換に伴う生産停止時間を大きく減少させることができることが挙げられる。

【0006】

従って、上記回転ターゲットを用いた DC マグネトロンスパッタリング装置は、大量生産に適している。

【0007】

しかしながら、この反応性スパッタリング法では、成膜条件、特にガスの流量の適正範囲が極めて狭く、例えばシート状の面積の大きい基板上に透明導電膜を形成する場合、シート抵抗および透過率の均一性、放電安定性等の成膜パラメー

ターの制御が困難であった。

【0008】

このような欠点を改善したものとして、プラズマエミッションモニター（以下PEMと略記）を用いた反応性スパッタリング法が知られている（S. Schiller, U. Heisig, Chr. Korndorfer, J. Strumpf, V. Kirchhoff「Progress in the Application of the Plasma Emission Monitor in Web Coating」(Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Vacuum Web Coating, Fort Lauderdale, Florida, USA, Oct. 1988)）。

【0009】

このPEMは、プラズマ発光をコリメータで集光し、分光器を介して光電子倍增管（フォトマルチプライヤー）で光電変換した電気信号によりプラズマ状態を監視する装置である。PEMを有するスパッタリング装置は、PEMのフォトマルチプライヤーの感度のある値に設定し、プラズマの発光強度が一定となるよう反応性ガスの導入流量を調整する機能を持っている。

【0010】

また、特開平11-29863号公報には、ITO（酸化インジウム錫）膜を基板上に形成する技術が開示されている。この技術は概要、基板を成膜室にセットし、スパッタガスを導入しかつ反応性ガスを導入しない状態で成膜室内に放電を生起し、該放電のプラズマの発光強度が所定値になるように、該プラズマの発光強度をモニタする装置の感度を調整し、反応性ガスの導入量を制御するとともに、発光強度の設定値を変化させ、それによって実施のプラズマの発光強度が常に一定になるようにしながらターゲットをスパッタするものである。こうすることによって、堆積速度が一定になるようにしている。

【0011】

即ち、ITO膜を形成する際に、Inの実際のプラズマ発光強度（波長＝451.1nm）が一定となるように、反応性ガス（O<sub>2</sub>）の導入流量を調整するこ



とによって膜形成時の堆積速度を一定にするという技術である。

【0012】

これらの技術により、反応性スパッタリング法において、ある程度良好な堆積膜をある程度安定して生産できるようになった。

【0013】

しかし、長時間高い成膜速度で高特性の堆積膜を連続成膜する場合には、更に以下のような解決すべき課題がある。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

現在、技術の進歩と共に堆積膜に求められる特性及び均一性も年々高まっており、特性及び均一性の判断基準が従来よりも厳しいものになっている。またコストの観点から、より生産性の高い堆積膜形成方法及び堆積膜形成装置が求められている。

【0015】

このような状況のもと、PEMを反応性スパッタリング法に適用した上記従来技術においては、In-Sn合金ターゲットを用いて長時間に渡って透明導電膜を基板上に成膜すると、成膜速度が時間とともに変化し、それに伴いPEM制御を行っているにもかかわらず、シート抵抗および透過率の均一性が悪化し、製品としての基準を満たさなくなる（或いは歩留まりが低下してしまう）場合がある。

【0016】

特にInのような低融点金属を用いて、長時間スパッタを行うと、ターゲットの表面形状（例えば凹凸形状）および表面状態（例えば最表面の部分的溶融）が変化してしまう。その結果PEMにより発光強度をある範囲内に制御していたとしても、膜厚、シート抵抗および透過率が不均一なものになる場合がある。

【0017】

これらの問題は、特にロール・ツー・ロール法に代表されるような長尺基板を用いて長時間堆積膜を形成する場合、或いはより堆積膜形成速度を上げるためにスパッタリング時の投入電力や、導入ガス流量等を増加させた場合に、ターゲッ

トの表面形状、表面状態がより短時間で大きく変化するためより一層顕著になる。

【 0 0 1 8 】

本発明の目的は、I n - S n 合金のような低融点金属を使ったターゲットで反応性スパッタリングを実施しても、堆積膜（特に透明導電膜）のシート抵抗および透過率を一定に保ち、容易に成膜速度を一定に制御できるようにしたスパッタリング方法及びスパッタリング装置を提供することにある。

【 0 0 1 9 】

また本発明の目的は、特に長尺基板を使用して長時間に渡って堆積膜（特に透明導電膜）を形成した場合、或いはより堆積膜形成速度を上げた場合でも、膜厚均一性、シート抵抗均一性、透過率均一性の高い特性の優れた堆積膜を形成できるスパッタリング方法及びスパッタリング装置を提供することにある。

【 0 0 2 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、特に前記円筒状の回転ターゲットを用いたDCマグネトロンスパッタ装置に関して、特にターゲットの表面状態と、スパッタレートおよび表面反応に着目し、反応性スパッタリング法を鋭意検討した。その結果、以下の本発明に至ったものである。

【 0 0 2 1 】

即ち、本発明は、プラズマの発光強度をモニタしながら、成膜空間中で基板上に膜を形成するスパッタリング方法において、前記基板上に形成された膜厚を検出し、検出された値と予め設定された膜厚の設定値とを比較し、比較結果に基づいて前記発光強度の目標値を決定することを特徴とするものである。

【 0 0 2 2 】

また、発光強度が前記発光強度の目標値になるように前記成膜空間に導入されるガスの少なくとも一種の流量を制御することを特徴とするものである。

【 0 0 2 3 】

また、スパッタリングターゲットとしてI nを含むターゲットを用いることを特徴とするものである。

また、スパッタリングターゲットとして円筒状の回転ターゲットを用いることを特徴とするものである。

【0024】

さらに前記流量が制御されるガスとして酸素ガスを選択することを特徴とするものである。

【0025】

また、本発明の製造装置は、成膜容器と基板搬送機構と発光強度モニタとを有するスパッタリング装置において、基板上に形成された膜厚を測定し、測定結果を出力する膜厚測定器と、該膜厚測定器の出力と予め定められた膜厚設定値とを比較し、比較結果に基づいて前記発光強度モニタの目標値を出力する比較器とを有することを特徴とするものである。

【0026】

さらに前記目標値が入力され、該目標値に基づいて前記成膜容器に導入されるガスの少なくとも一種の流量を制御するガス流量制御機構を有することを特徴とするものである。

【0027】

【発明の実施の形態】

以下本発明について、基板として長尺のステンレス鋼板を用い、その上に光電変換層（ $\text{nip}$ 構造の半導体層）を形成したものの上に、ターゲットとして低融点金属である  $\text{In-Sn}$  からなる回転ターゲットを用いて、ロール・ツー・ロール方式で、光起電力素子の最表面の透明導電膜である  $\text{ITO}$  を形成した場合を例として詳細に説明する。なお、この説明により、本発明に適用される基板の素材及び形状、さらに素子の種類等が何等制約を受けるものではない。

【0028】

上記  $\text{In-Sn}$  合金ターゲットでは、反応性ガス（ $\text{O}_2$ ）の流量を増加させると成膜速度を低下でき、それに伴って膜質が向上することが判明している（日刊工業新聞社『スパッタ薄膜（基礎と応用）』小林春洋著、1993年）。

【0029】

しかし、反応性ガスの流量を増加させるだけでは、シート抵抗が図19に示す

ように安定せず、かつシート抵抗は高い。これは回転ターゲットの表面の酸化が進んだ部分（いわゆるノジュール）と、酸化していない合金層が周期的にプラズマ領域に表れてくるためである。

#### 【0030】

従って、回転ターゲットの周期的な表面状態の変化に対応するため、表面状態に応じて反応ガスの流量を瞬間的に制御可能なPEMは必須となる。

#### 【0031】

ところがPEMでプラズマ発光強度目標値を一定に保っても、特にターゲット材料が低融点金属（本例ではIn-Sn）の場合には、図22に示す通り時間とともに単位時間あたりに形成される膜厚の増加が顕著になる。

#### 【0032】

またこのように膜厚が増加すると、PEMで制御しているにも関わらず、形成された堆積膜のシート抵抗及び透過率の均一性は低下してしまう。

#### 【0033】

これは、ターゲットの表面形状（凹凸形状）及び表面状態（最表面の部分的溶融）の変化により、スパッタされるターゲットの状態（代表的にはスパッタレート）及び酸素との反応の仕方が変化するためであると考えられる。

#### 【0034】

そこで本発明の好適な態様においては、以下のような二つの制御を成膜中に行う。第一に、短時間制御（瞬間的な酸素量の制御）としてPEMのプラズマ発光強度が目標値と一致するようにピエゾバルブ等で反応性ガスの流量を瞬時瞬時に調整することでシート抵抗と透過率を制御する。第二に、ターゲットの表面状態等の変化により時間の経過とともに徐々に変化していくスパッタの状態の変化を、膜厚の変化に基づいて判断し、それに応じてPEMのプラズマ発光強度目標値を調整する。具体的には、膜厚計を監視しながら、検出された膜厚の値と、予め設定された膜厚の設定値とを比較し、比較結果に基づいてPEMのプラズマ発光強度目標値を変化させたり保持したりする。ここでポイントになるのは、従来はプラズマ発光強度目標値を変化させることによって実際の発光強度を一定に保とうとしていたのに対して、本発明の好適な態様においては実際の発光強度を変化さ

せることである。

【0035】

さらに上記目標値の値を予め実験で得られた所定幅で制御し、PEM制御により瞬間的に反応性ガス( $O_2$ )の流量を調整することが好ましい。こうするとPEMで制御されたピエゾバルブの働きにより、前記の回転ターゲットの周期的な表面状態の変化に十分追従でき、その結果、膜厚、シート抵抗及び透過率の均一性を目標の範囲内に保つことが可能となる。なお、膜厚の変化に応じて決定された発光強度目標値が前記所定幅から外れてしまうような場合には、装置になんらかの異常が生じている可能性があるので、成膜を止めて装置の点検を行うことが好ましい。

【0036】

ここで本発明によるスパッタリング方法およびスパッタリング装置についてさらに具体的に説明する。

【0037】

装置構成としては、スパッタ装置において膜厚計とプラズマエミッションモニター(PEM)とを備えていることを特徴としている。

【0038】

膜厚計としては、光学的に膜厚を検出するもの、或いは振動を与えて膜厚を検出するもの、さらには物理的に膜厚を検出するものを用いることができるが、中でも、基板に光を照射しその反射光から膜厚を算出する光学的な検出器を好適に用いることができる。

【0039】

膜厚計には、比較器が接続されている。この比較器には、膜厚計の出力(検出結果)と、予め設定してある膜厚の目標値とが入力される。この比較器は、入力された膜厚計の出力値と膜厚の目標値との比較を行い、比較結果を発光強度目標値設定器に出力する。

【0040】

発光強度目標値設定器は、比較結果に基づいて発光強度目標値を設定する。例えば、膜厚計の出力値が膜厚の目標値よりも大きい場合、発光強度目標値をそれ

までよりも小さくする。逆に、膜厚計の出力値が膜厚の目標値よりも小さい場合、発光強度目標値をそれまでよりも大きくする。

## 【 0 0 4 1 】

また P E M は、フォトマルチプライヤーによって検出されたプラズマの発光強度と発光強度目標値とを比較してその結果を出力する比較器を有する。

## 【 0 0 4 2 】

なお、本態様では、ロール・ツー・ロール方式を用いており、成膜時に基板が常時搬送されているので、膜厚計のディテクターの位置が固定されていても、基板の膜厚測定位置は常に移動している。従って、搬送速度が一定であれば、検出される膜厚は単位時間あたりの成膜量を示している。この場合、膜厚計によって測定される膜厚は成膜速度に比例する。基板の膜厚測定位置が一定の場合（基板を搬送させないで成膜する場合）には、測定された膜厚の変化量から成膜速度を算出し、算出された成膜速度と予め設定してある成膜速度の設定値とを比較し、比較結果に基づいて、発光強度目標値を調整することが好ましい。

## 【 0 0 4 3 】

尚、これら一連の処理をコンピュータによって自動的に設定／制御できるように設計することがさらに好ましい。

## 【 0 0 4 4 】

このとき予め検出値の差による発光強度目標値の増減量の実績を確認しておき、P E M を用いて発光強度の目標値を決定することが好ましい。

## 【 0 0 4 5 】

上記において、発光強度目標値の値の適正範囲を例えば以下のように予め調べておくことが重要である。

## 【 0 0 4 6 】

（発光強度目標値の設定範囲の確認例）

前述したように、成膜速度の変化に伴い、反応性ガス（ $O_2$ ）流量を変化させ一定の膜厚、シート抵抗および透過率を得るには、目標値を所定の範囲を設定する必要がある。その具体的方法として例えば以下のような方法が挙げられる。

## 【 0 0 4 7 】

尚、以下ではアモルファスシリコン太陽電池を例に挙げて説明するが、本発明はこれによって何等限定されるものではなく、以下の方法及び装置を透明導電膜を有する他の素子の製造方法及び製造装置に転用することも可能である。

## 【0048】

装置は後述の実施例1と同様にRoll to Rollスパッタリング装置を用い、発光強度目標値を特定の範囲（本発明者らの例では80～320）で変化させて、各目標値でアモルファスシリコン太陽電池の光入射側透明電極を作製し、各パラメーターの相関を確認した。

## 【0049】

結果を以下に図12乃至図16を用いて説明する。図12は目標値と変換効率の相関、図13は目標値と $R_s$ （シリーズ抵抗）の相関、図14は目標値と透過率（Q400値）の相関、図15は目標値とシート抵抗の相関、図16は目標値と膜厚の相関を示す。

## 【0050】

図12乃至図16の目標値と各パラメーターの相関から、いずれのパラメータも安定な値となる目標値の範囲は、120～300であると言える。但しこの値は絶対的なものではなく、PEMの種類によって異なるとともに、所望の堆積膜形成装置の系及び求めるパラメータの制御値に応じて、最適な目標値の設定範囲（目標値を動かし得る範囲）を設定する必要がある。

## 【0051】

上記のような方法を用いて目標値の設定範囲を設定することで、安定した太陽電池特性を得ることができる。

## 【0052】

## 【実施例】

## （実施例1）

本実施例では回転ターゲットを用いた反応性スパッタリング方式のRoll to Rollスパッタ装置について説明するが、PEMを備えるスパッタリング装置ならば、方式・装置によらず、同様の考え方が適用できる。

## 【0053】

(Roll to Rollスパッタリング装置)

【0054】

図1は本実施例に係る円筒型の回転ターゲットを用いたDCマグネトロン反応性スパッタリング装置の断面図である。

【0055】

図1において、真空室104は、基板送り出し室113、成膜室114、基板巻き取り室115で構成され、それぞれ不図示の真空ポンプで排気できる。長尺基板101は基板送り出しロール102に巻かれ、不図示の搬送手段によって基板送り出しローラー116を経て図中左から右の方向に搬送され、ステアリングローラー117の機構により基板巻き取りロール103に基板幅方向の巻き取りむらを矯正して巻き取られる。

【0056】

カソード電極106は円筒状で、その周囲にターゲット105がボンディングされている。カソード電極106の内部には、マグネット107と不図示の冷却手段が設けられている。DC電源108は、真空室104がアノードとなるように接続され、カソード電極106と真空室104との間に電力が印加される。長尺基板101はフローティングの状態（真空室とは絶縁された状態）になっている。

【0057】

成膜室114内には、ヒーター110、ヒーター111としてシースヒーターが設けられている。ヒーター110はカソード電極106より少し左方向（基板送り出しロール102方向）に配置され、ヒーター111はカソード電極106の真上に配置されている。そして、ヒーター110としてはヒーター111よりも電気容量の大きいものが用いられている。特にヒーター111の直下では、長尺基板101には上からヒーターの熱、下からプラズマの熱が流入する。そこで長尺基板101の裏面（図1の上側の面）の温度を熱電対を接触させて測定する。そして、この温度が一定となるようにヒーター110、111の電力を制御する。また、成膜室114にはコリメータ112が設けられており、このコリメータは真空室外に設けられたPEM118に接続されている。基板巻き取り室11



5には、膜厚計109として光学干渉式膜厚計が設けられている。

【0058】

上記のように構成された装置の運転は、自動でも手動でも良いが、いずれの場合でも安全のためのインターロック機構を取り付けることが好ましい。

【0059】

上記の装置は次の手順で運転される。

【0060】

まず、長尺基板101が巻き取られた基板送り出しロール102を基板送り出し室113にセットする。そして長尺基板101を基板送り出し室113、成膜室114、基板巻き取り室115の順に引き回し、基板巻き取りロール103に固定し、基板巻き取りロール103を2～3回回転させる。そして不図示の張力発生機構により長尺基板101にテンションをかける。

【0061】

また、本例のように長尺基板101を導電性の基板として電氣的に絶縁する場合、このタイミング（テンションをかけた直後）で絶縁状態の確認をする。

【0062】

次に不図示の真空ポンプで成膜室114を真空度 $10^{-3}$ Pa台になるまで排気する。そしてArガスを導入し、真空度を0.3Paとする。さらにヒーター110、ヒーター111の出力を制御する。ヒーター110、ヒーター111に通電し、前記長尺基板101の裏面温度が、ヒーター110と対向する領域で215℃、ヒーター111と対向する領域で200℃となるようヒーター110、ヒーター111の出力を制御する。ヒーター110、ヒーター111の通電から1時間経過した後、DC電源108よりカソード電極106に1.8kWの電力を印加する。そしてAr放電の生起を確認できたら、O<sub>2</sub>ガスを導入し、長尺基板101を1.5m/minの搬送速度で搬送する。さらに特開平11-29863号公報に開示されている方法でPEM118のフォトマルチプライヤーの感度を調整する。PEM118としては、ARDENNE ANLAGEN TECHNIK社製のプラズマエミッションモニターPEM04等を使用すれば良い。

【0063】

フォトマルチプライヤーの感度調整の方法は、Arガスのみで放電させ、プラズマ発光強度 (Intensity) が 600 となるようにフォトマルチプライヤーのゲインを調整する。その調整後に O<sub>2</sub> ガスを導入し、成膜を開始する。搬送により成膜部分が膜厚計 109 上部に到達したら、膜厚計の表示が 60 nm になるようにプラズマ発光強度の目標値を調整する。必要に応じてこの調整を行い透明導電膜を製造する。

## 【0064】

所望の長さの長尺基板 101 の成膜が終了したら、O<sub>2</sub> ガス、Ar ガス、DC 電源 108、ヒーター 110、ヒーター 111 を全て停止させる。さらに長尺基板 101 の搬送を停止し、1 時間冷却した後、真空室 104 を大気圧に戻して、製品を取り出す。

## 【0065】

(本実施例の制御手段による、短時間での各パラメーターの動き)

ここで短時間成膜を実施した時の各パラメーターの推移について、図 2 乃至図 6 を用いて説明する。装置は図 1 の Roll to Roll スパッタ装置を用いた。

## 【0066】

図 2 は O<sub>2</sub> ガス流量の推移、図 3 は膜厚計 109 によって測定された膜厚の推移、図 4 はシート抵抗の推移、図 5 は透過率の推移、図 6 は成膜した透明導電膜を有するアモルファスシリコン太陽電池の変換効率の推移を示す。

## 【0067】

図 3 に示すように、成膜開始後 20 分程度経過すると、膜厚が急激に増加する。そして、所定の膜厚 60 nm から 1 nm 増加したら (図 3 中の a 点)、図 2 中の a1 点から b1 点のように O<sub>2</sub> ガス流量を 0.5 ml/min 増加させる。すると図 3 に示すように点 b に膜厚が戻る。

## 【0068】

この調整を定期的実施したものが、図 2 乃至図 6 である。

## 【0069】

すなわち上記制御手段を実施することで、図 3 からわかる通り、ほぼ均一な膜

厚を維持することができる。

【0070】

また、図4からわかる通り、シート抵抗は全体として増加傾向にあり、詳細に見ると、シート抵抗は膜厚の増加に相反してわずかに低下し、 $O_2$ ガス流量の増加に対応して増加する。

【0071】

一方、図5からわかる通り、透過率は全体として増加傾向にあり、詳細に見ると、透過率は膜厚の増加に相反してわずかに低下し、 $O_2$ ガス流量の増加に対応して増加する。

【0072】

また、図6からわかる通り、太陽電池の変換効率はほぼ一定の特性が得られる。太陽電池の変換効率がほぼ一定となった理由は、成膜速度の上昇を抑えるために、 $O_2$ ガス流量を増加することにより、図4のシート抵抗が上昇し、変換効率としては低下する傾向となるが、それを補正するように、図5の透過率が増加することによるものである。

【0073】

(本実施例の制御手段による、長時間での各パラメーターの動き)

次に長時間成膜を実施した時の各パラメーターの推移について、図7乃至図11を用いて説明する。装置は図1のRoll to Rollスパッタ装置を用いた。

【0074】

図7は $O_2$ ガス流量の推移、図8は膜厚計109における膜厚の推移、図9はシート抵抗の推移、図10は透過率の推移、図11は成膜した透明導電膜を有するアモルファスシリコン太陽電池の変換効率の推移を示す。

【0075】

前述した短時間と同様に、図8のように膜厚を一定にするため、 $O_2$ ガス流量は増加し(図7)、それに伴いシート抵抗も上昇する(図9)。しかし、徐々に透過率が増加する(図10)ことにより、長時間成膜後の変換効率は、10.4～10.8%の良好な範囲を得ることができる(図11)。

【0076】

(実施例2)

本実施例は、PEM制御のみによる従来の技術と本発明のスputタリング方法について、ターゲット投入電力を変更した場合の単位面積当たりのシート抵抗を確認する実験を行ったものである。その結果を図23に示す。

【0077】

図23より従来の技術であるPEMを監視し、 $O_2$ 流量を変更した制御方法では、単位面積当たりのシート抵抗が約40%～53%のバラツキとなった。

【0078】

しかし、本発明による方法を実施することで、単位面積当たりのシート抵抗は10%～15%の小さなバラツキとなり、ほぼ均一になっていることがわかる。

【0079】

すなわち、本発明の方法を実施すれば、単位面積当たりのシート抵抗を均一に成膜することができ、さらに高い成膜速度でもその効果は有効であることから、生産能力を高くすることが可能となる。

【0080】

【比較例】

次に、特にIn-Sn合金ターゲットを使用し反応性スputタリング法での長時間成膜による、①膜厚計を監視し、 $O_2$ 流量を変更した製造方法(比較例1)、②PEMを監視し、 $O_2$ 流量を変更した製造方法(比較例2)について記載する。

【0081】

(比較例1)

PEM制御を行わず、膜厚計を監視し、マスフローコントローラーによって、直接反応性ガスを導入し、膜厚を調整した場合の実験結果を図17乃至図21に示す。装置は図1のRoll to Rollスputタ装置を用いた。図17は $O_2$ ガス流量の推移、図18は膜厚計109における膜厚の推移、図19はシート抵抗の推移、図20は透過率の推移、図21は成膜した透明導電膜を有するアモルファスシリコン太陽電池の変換効率の推移を示す。

## 【 0 0 8 2 】

図 1 7 では、成膜開始から徐々に $O_2$ ガス流量が増加することがわかる。これは成膜速度が徐々に増加したため $O_2$ ガス流量を増やし、成膜速度を一定にしたためである。また図 1 8 の膜厚は、 $O_2$ ガス流量調整によって一定に保った。

## 【 0 0 8 3 】

図 1 9 のシート抵抗の推移および図 2 0 の透過率の推移においては、それぞれの特性値がバラツキを生じてしまった。この現象は、PEM制御を実施していないため、瞬時的（短時間）なターゲットの表面変化に対応しきれず、成膜速度が変動したためである。

## 【 0 0 8 4 】

その結果、図 2 1 の太陽電池の変換効率の推移においても、7.3%～8.0%と低い値となった。

## 【 0 0 8 5 】

すなわち、PEM制御をしない場合はターゲット表面の微少な変化に対応することができないため、シート抵抗および透過率を制御することは困難であることがわかる。

## 【 0 0 8 6 】

（比較例 2）

膜厚計による膜厚の監視を行わず、PEMを監視し、 $O_2$ 流量を変更した場合の実験結果を図 2 2 に示す。図 2 2 は、図 1 の Roll to Roll スパッタ装置を用いて長尺基板 1 0 1 上に透明導電膜を製造した時の膜厚計 1 0 9 に表示された膜厚を表している。尚、長尺基板 1 0 1 は搬送速度 1.5 m/min で搬送した。

## 【 0 0 8 7 】

図 2 2 から、時間とともに膜厚が急激に増加することがわかる。これは、成膜速度が急激に増加することを示す。

## 【 0 0 8 8 】

即ち、図 2 2 には、PEMを使用した反応性スパッタリング法において、In-Sn 合金ターゲットという比較的低融点ターゲットを用いて長時間に渡って透

明導電膜を基板上に成膜すると、成膜速度が時間とともに単調増加する場合があるということが示されている。この現象は長時間成膜により、ターゲット表面のノジュール（酸化物）により反射率と表面形状の両方が変化しているためであると考えられる。

## 【0089】

すなわち、PEM制御では、発光強度をモニタすることによって、瞬時的（短時間）でのターゲットの表面状態を制御することは可能であるが、長時間成膜での変化には対応できていないことがわかる。

## 【0090】

以上説明した比較例1及び比較例2と本発明による実施例1との主な相違点を表1に纏めて示す。

## 【0091】

【表1】

	製造方法	制御可能なパラメーター
実施例1	膜厚計とPEMの両方を監視し、O <sub>2</sub> 流量を変更した製造方法（本発明による制御）	膜厚、シート抵抗、透過率
比較例1	膜厚計を監視し、O <sub>2</sub> 流量を変更した製造方法（マスフローコントローラー制御）	膜厚
比較例2	PEMを監視し、O <sub>2</sub> 流量を変更した製造方法（ピエゾバルブ制御）	シート抵抗、透過率

## 【0092】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、スパッタリング法により透明導電膜を形成する際に膜厚均一性、シート抵抗均一性及び透過率均一性を大幅に向上させることが可能となった。特に例えばInのような低融点金属をターゲットとして、ロール・ツー・ロール法等により10時間以上に渡る成膜時間を行う場合であっても終始これらのパラメータの均一性を確保することが可能となり、歩留まりを向上させることができる。

## 【0093】

また、同様に生産性をより高めるために堆積膜形成速度を大きくした際に、ターゲットの表面状態が短時間で大きく変化するような場合であっても、本発明によれば同様に各パラメータの均一性を確保することが可能となる。

【0094】

そして本発明を太陽電池の透明導電膜の製造方法に応用した場合には、大面積にわたり変換効率を高く、均一に維持することができる。

【0095】

さらに一般に成膜のコントロールが極端に難しいと言われている回転ターゲットを用いた反応性スパッタリング法において、比較的容易な作業で成膜のコントロールが可能となる。

【0096】

従って本発明による反応性スパッタリング方法及び装置は、比較的容易に使いこなすことができ、高い成膜速度でありながら各特性の均一性を維持することが可能となり、また副次的な効果として、ターゲット材料の節約、ターゲット交換に伴う生産停止時間の減少等の生産性の良好さを活用することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る透明導電膜をスパッタ形成する装置の一例を示す模式的な断面図である。

【図2】

本発明の方法によって透明導電膜を140分間成膜した時の、ガス流量の推移を示す図である。

【図3】

本発明の方法によって透明導電膜を140分間成膜した時の、膜厚の推移を示す図である。

【図4】

本発明の方法によって透明導電膜を140分間成膜した時の、シート抵抗の推移を示す図である。

【図5】

本発明の方法によって透明導電膜を 1 4 0 分間成膜した時の、透過率  $Q_{at\ 400nm}$  の推移を示す図である。

【図 6】

本発明の方法によって透明導電膜を 1 4 0 分間成膜した時の、アモルファスシリコン太陽電池の変換効率の推移を示す図である。

【図 7】

本発明の方法によって透明導電膜を 7 0 0 分間成膜した時の、ガス流量の推移を示す図である。

【図 8】

本発明の方法によって透明導電膜を 7 0 0 分間成膜した時の、膜厚の推移を示す図である。

【図 9】

本発明の方法によって透明導電膜を 7 0 0 分間成膜した時の、シート抵抗の推移を示す図である。

【図 1 0】

本発明の方法によって透明導電膜を 7 0 0 分間成膜した時の、透過率  $Q_{at\ 400nm}$  の推移を示す図である。

【図 1 1】

本発明の方法によって透明導電膜を 7 0 0 分間成膜した時の、アモルファスシリコン太陽電池の変換効率の推移を示す図である。

【図 1 2】

Set Point の所定範囲確認実験時の、Set Point と変換効率の相関図である。

【図 1 3】

Set Point の所定範囲確認実験時の、Set Point と  $R_s$  の相関図である。

【図 1 4】

Set Point の所定範囲確認実験時の、Set Point と透過率の相関図である。



【図 1 5】

Set Point の所定範囲確認実験時の、Set Point とシート抵抗の  
 相関図である。

【図 1 6】

Set Point の所定範囲確認実験時の、Set Point と膜厚の相関図  
 である。

【図 1 7】

比較例 1 における膜厚計のみによって透明導電膜を 7 0 0 分間成膜した時の、  
 ガス流量の推移を示す図である。

【図 1 8】

比較例 1 における膜厚計のみによって透明導電膜を 7 0 0 分間成膜した時の、  
 膜厚の推移を示す図である。

【図 1 9】

比較例 1 における膜厚計のみによって透明導電膜を 7 0 0 分間成膜した時の、  
 シート抵抗の推移を示す図である。

【図 2 0】

比較例 1 における膜厚計のみによって透明導電膜を 7 0 0 分間成膜した時の、  
 透過率  $Q_{at\ 400nm}$  の推移を示す図である。

【図 2 1】

比較例 1 における膜厚計のみによって透明導電膜を 7 0 0 分間成膜した時の、  
 アモルファスシリコン太陽電池の変換効率の推移を示す図である。

【図 2 2】

比較例 2 における反応性スパッタ方法による透明導電膜を成膜する際に、P E  
 M による  $O_2$  流量制御のみの場合の膜厚の推移を示す図である。

【図 2 3】

本発明の方法と従来の方法によって成膜した透明導電膜の単位面積当たりのシ  
 ート抵抗のバラツキを比較するための図である。

【符号の説明】

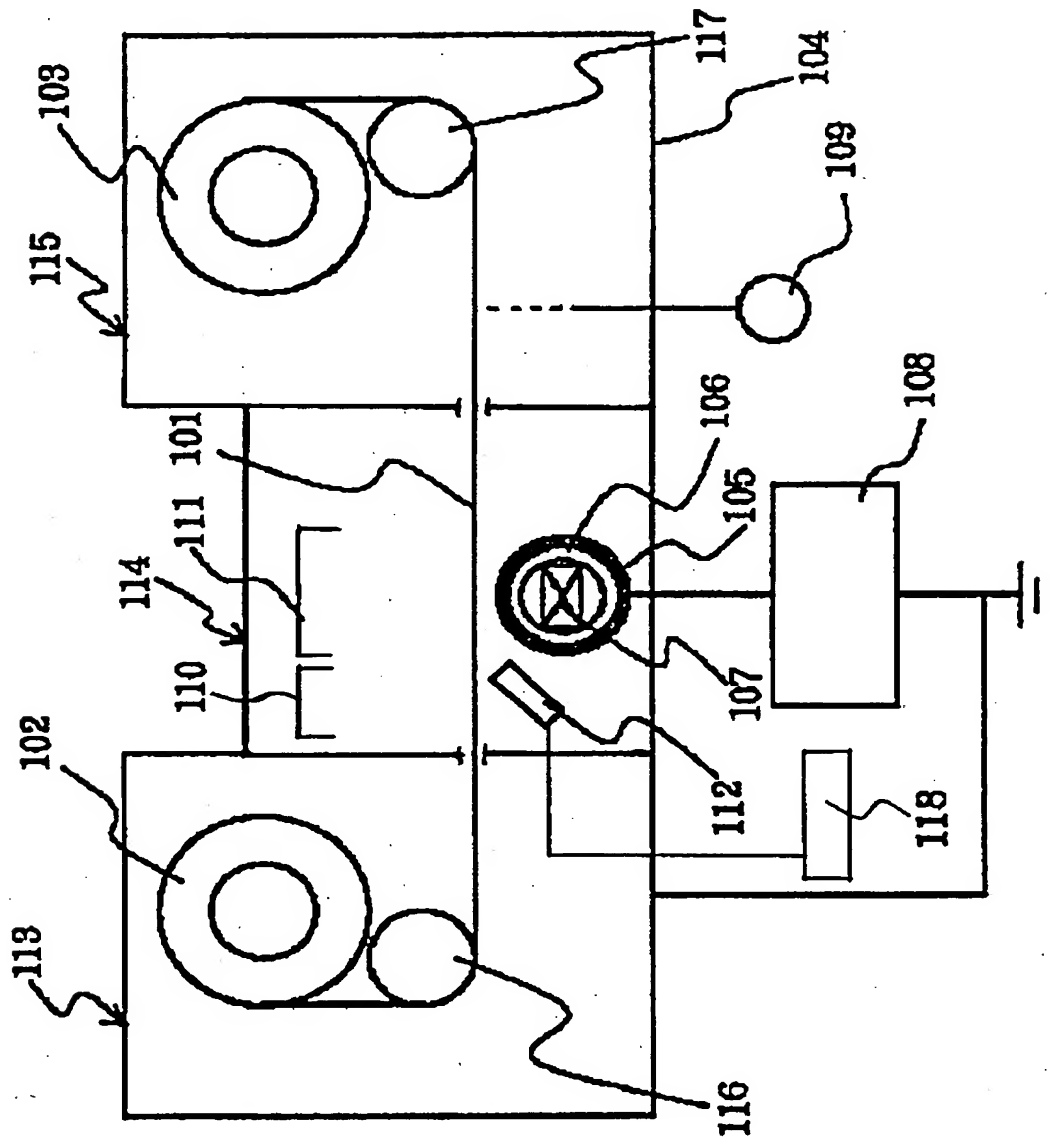
1 0 1 長尺基板

- 102 基板送り出しロール
- 103 基板巻取りロール
- 104 真空室
- 105 ターゲット
- 106 カソード電極
- 107 マグネット
- 108 DC電源
- 109 膜厚計
- 110 プレヒーター
- 111 ヒーター
- 112 コリメータ
- 113 基板送り出し室
- 114 成膜室
- 115 基板巻き取り室
- 116 基板送り出しローラー
- 117 ステアリングローラー
- 118 プラズマエミッションモニター (PEM)

【書類名】

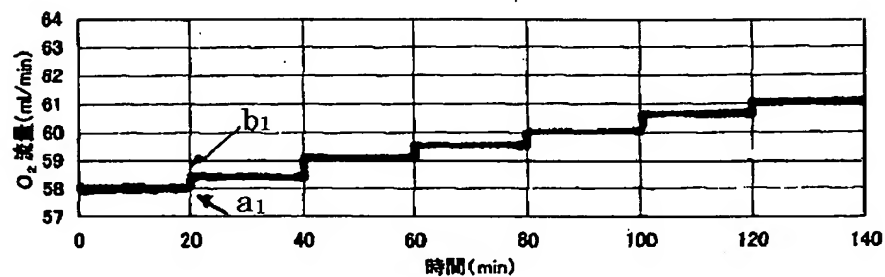
図面

【図 1】



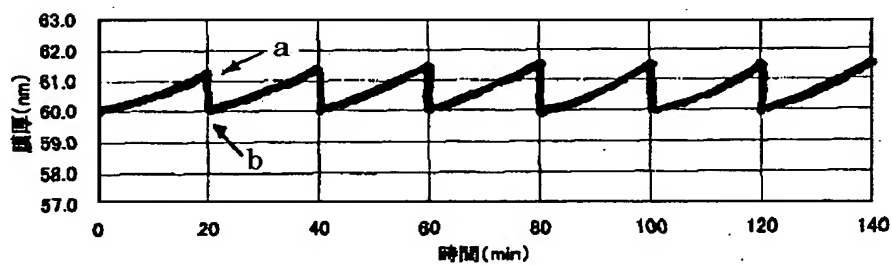
【図 2】

本発明の方法によるガス流量推移



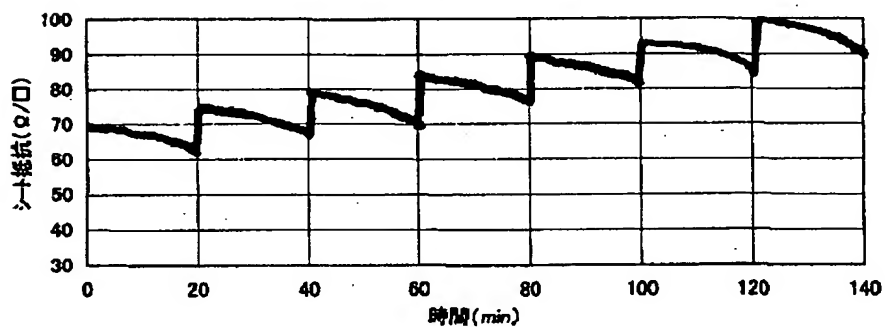
【図 3】

本発明の方法による膜厚推移

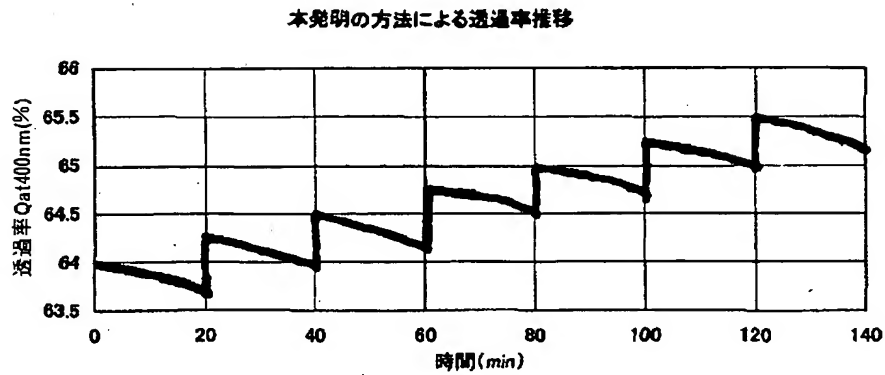


【図 4】

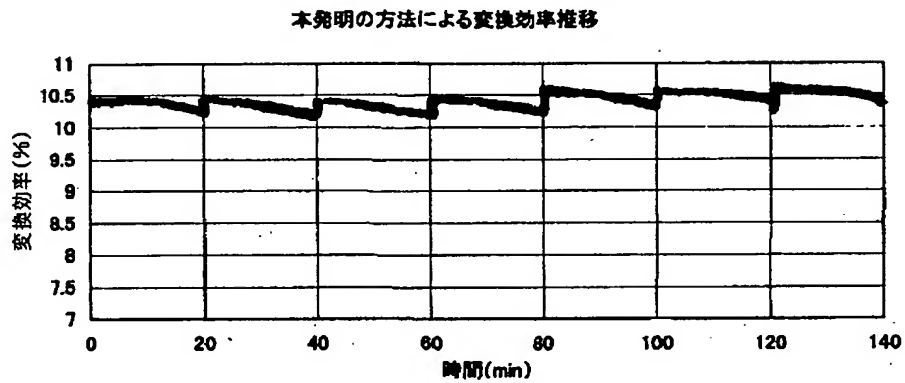
本発明の方法によるシート抵抗推移



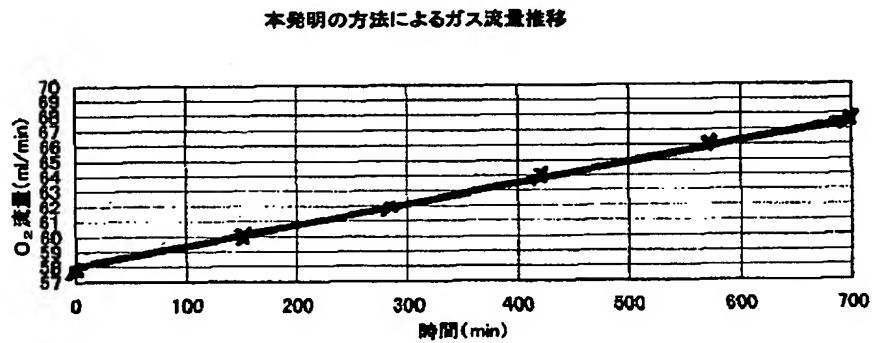
【図 5】



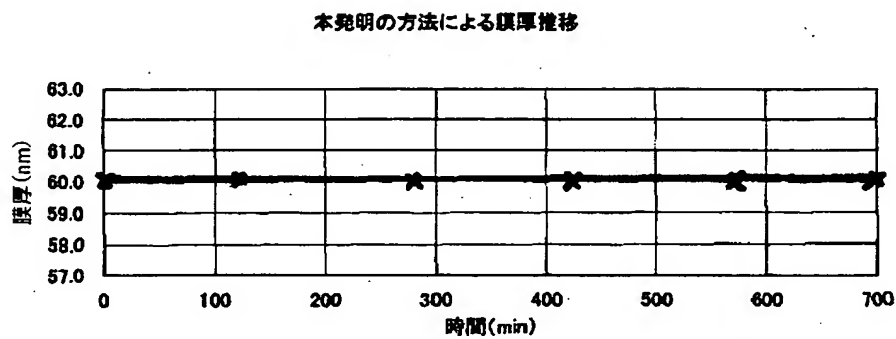
【図 6】



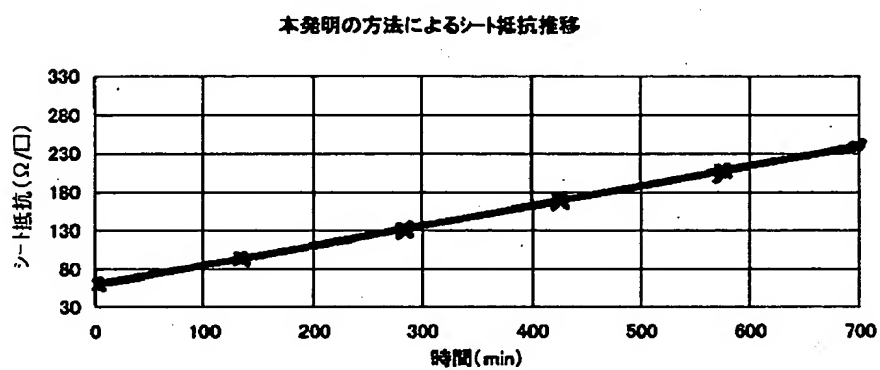
【図 7】



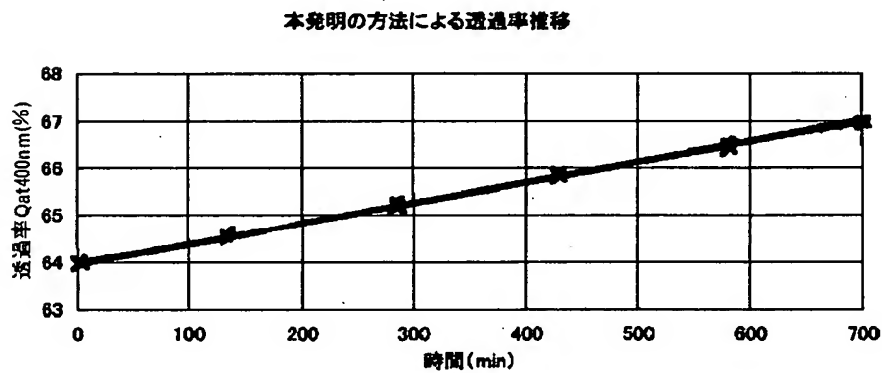
【図 8】



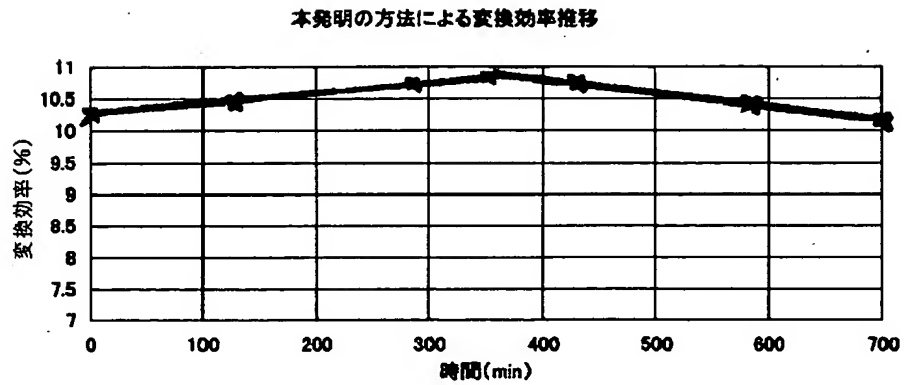
【図 9】



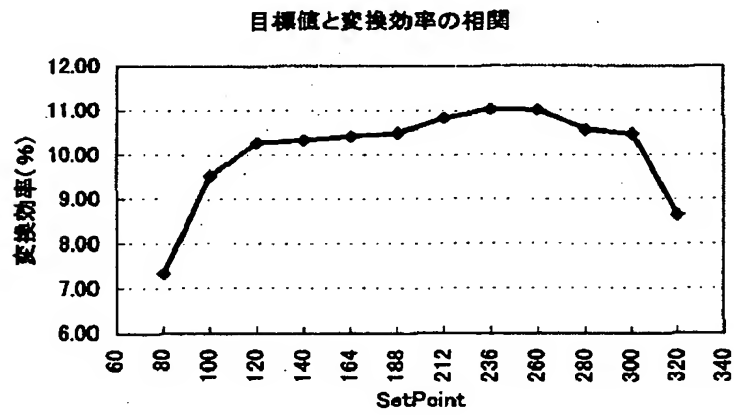
【図 10】



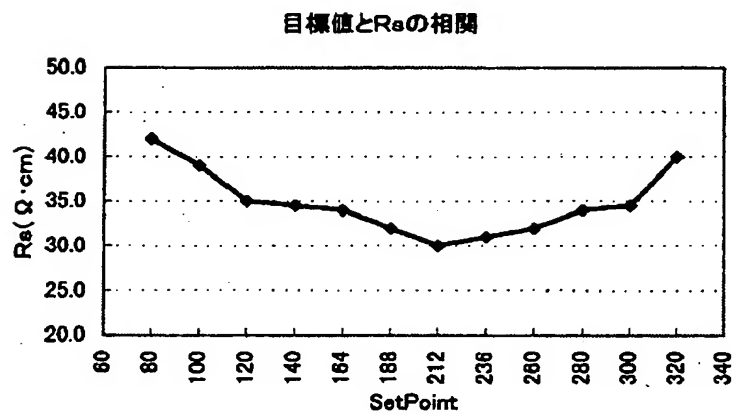
【図 1 1】



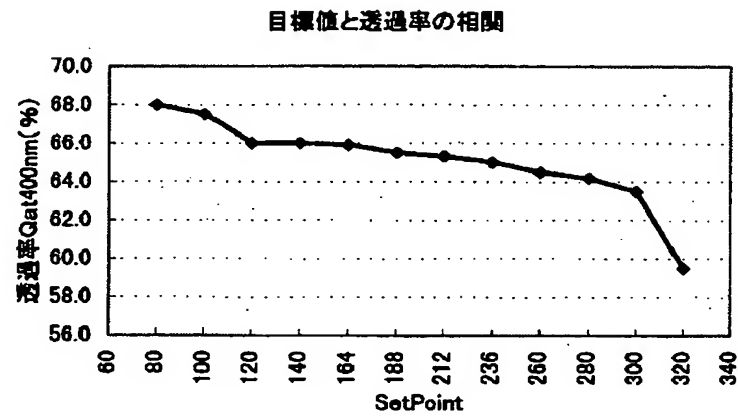
【図 1 2】



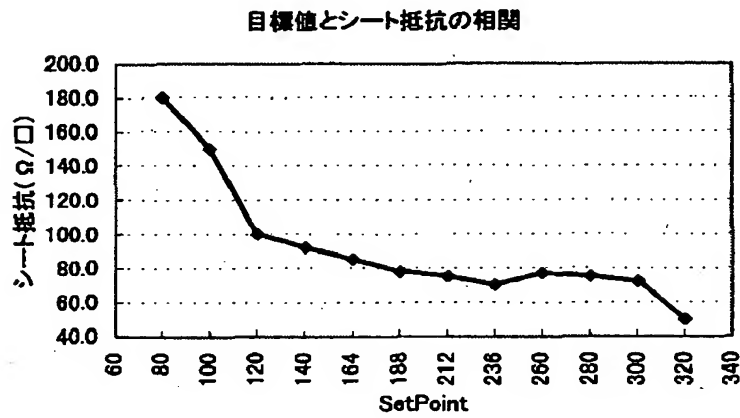
【図 1 3】



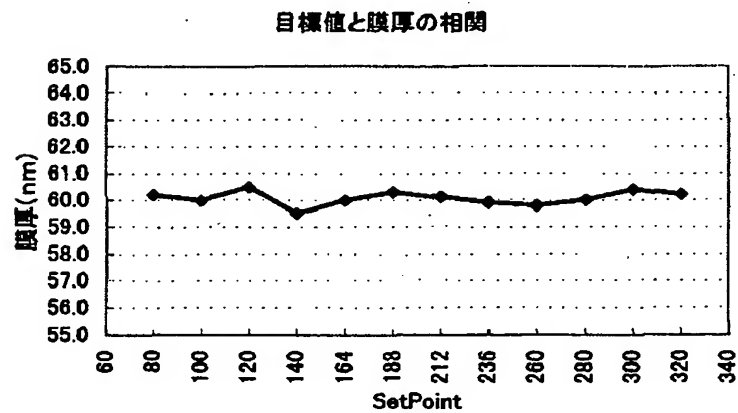
【図 14】



【図 15】



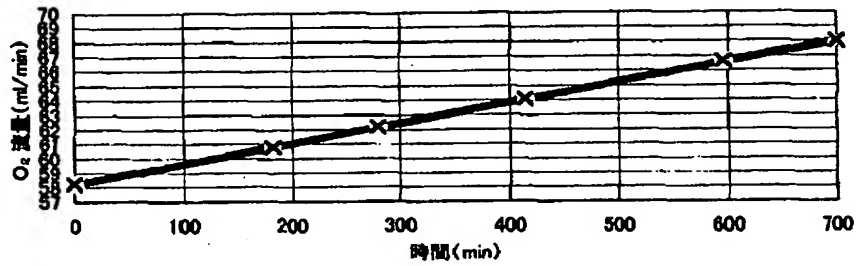
【図 16】





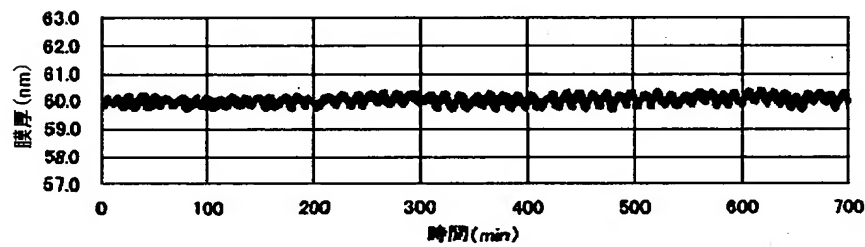
【図 17】

膜厚計のみによるガス流量推移



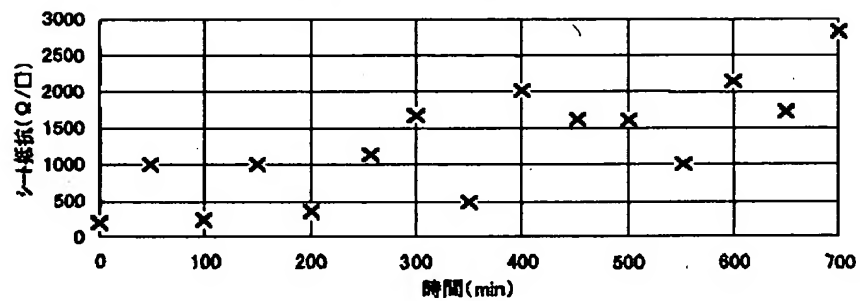
【図 18】

膜厚計のみによる膜厚推移

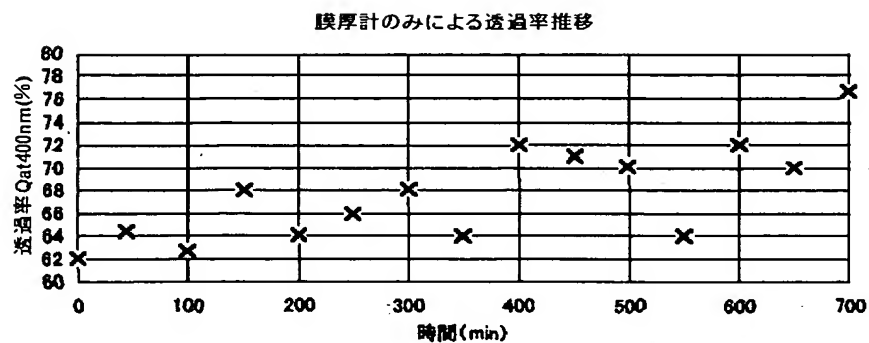


【図 19】

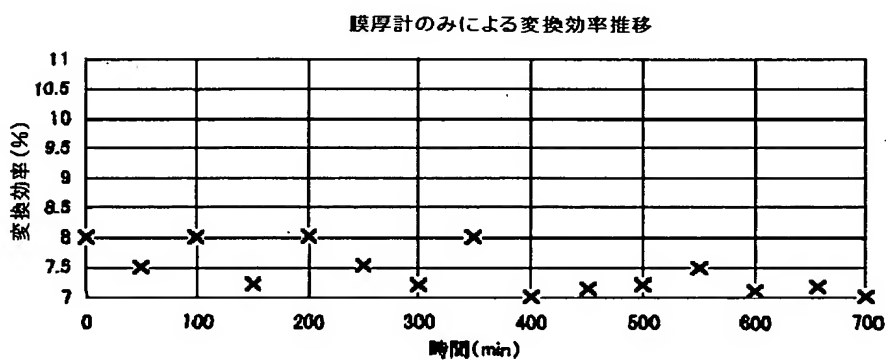
膜厚計のみによるシート抵抗推移



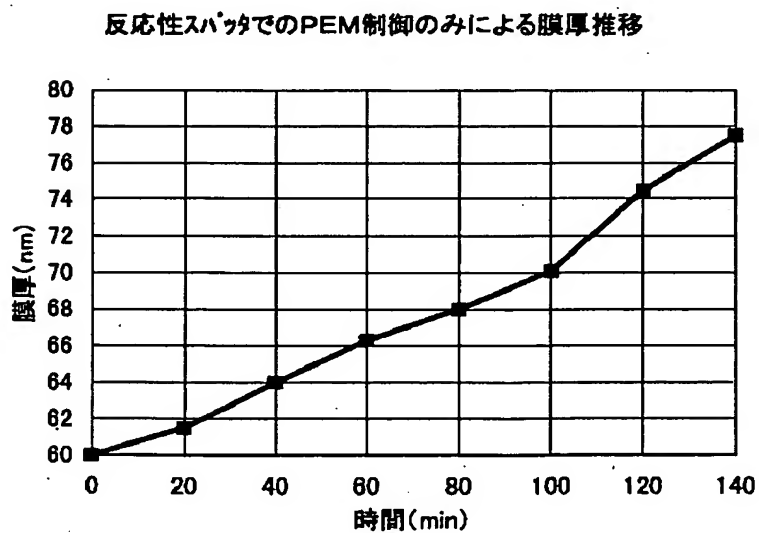
【図 20】



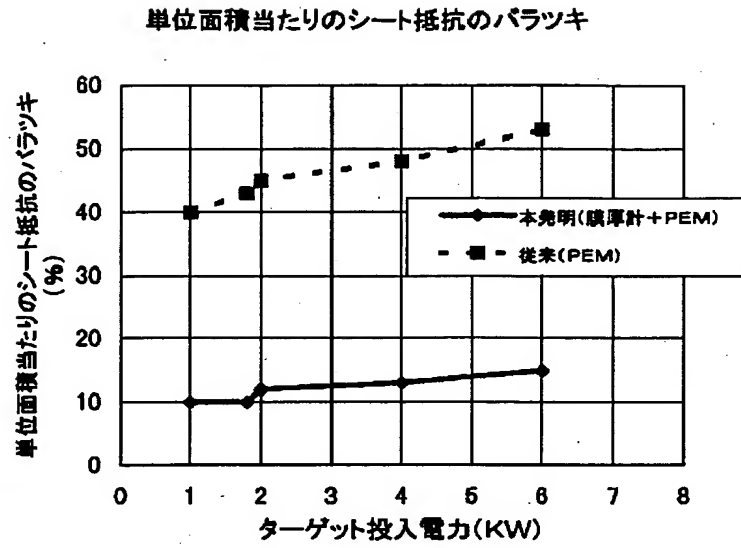
【図 21】



【図 22】



【図 23】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 In-Sn合金のような低融点金属を使ったターゲットで反応性スパッタリングを長時間実施しても、膜厚均一性、シート抵抗均一性、透過率均一性の高い特性の優れた透明導電膜を形成する。

【解決手段】 プラズマの発光強度をモニタしながら、成膜空間中で基板上に膜を形成するスパッタリング方法において、前記基板上に形成された膜厚を検出し、検出された値と予め設定された膜厚の設定値とを比較し、比較結果に基づいて前記発光強度の目標値を決定する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
氏 名 キヤノン株式会社